

**CN 1408637**

1/9/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.0013380386

WPI Acc no: 2003-470127/200345 XRAM Acc no: C2003-125787

**Method for producing synthetic gas from low carbon hydrocarbon and inorganic compact oxygen permeable membrane reactor**

Patent Assignee: UNIV CHINA SCI & TECHNOLOGY (UYCH-N); UNIV SCI & TECHNOLOGY CHINA (UYSC-N)

Inventor: CHEN C; FENG S; RAN S

Patent Family ( 2 patents, 1 countries )							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
CN 1408637	A	20030409	CN 2001127228	A	20010918	200345	B
CN 1227154	C	20051116				200652	E

Priority Applications (no., kind, date): CN 2001127228 A 20010918

Patent Details					
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
CN 1408637	A	ZH		0	

**Alerting Abstract CN A**

NOVELTY - Method for producing synthetic gas from low carbon hydrocarbon and inorganic compact oxygen permeable membrane reactor is new.

DESCRIPTION - The present invention features that the catalyst bed layer is separated from the oxygen permeable assembly; that hot air and oxygen-rich gas are led to the oxygen permeable side of the membrane and natural gas and low carbon hydrocarbon or reducing mixed gas of low carbon hydrocarbon and CO and/or H<sub>2</sub> are led to the reaction side to produce deep oxidation at 800-1000 deg.c and 0.1-1 MPa obtaining the mixture of low carbon hydrocarbon CO<sub>2</sub> and/or steam; and that the mixture is led to one other area with reforming catalyst to produce combined catalytic reforming reaction of hydrocarbon, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O producing synthetic gas at 800-1000 deg.c and 0.1-1 MPa.

ADVANTAGE - The present invention has long service life of oxygen permeable membrane, expanded range of applicable membrane, reaction capacity at the conditions of high space velocity and great concentration, reasonable energy utilization.

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** METHOD; PRODUCE; SYNTHETIC; GAS; LOW; CARBON ; HYDROCARBON; INORGANIC; COMPACT; OXYGEN; MEMBRANE; REACTOR

**Class Codes**

International Patent Classification					
IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C01B-003/34			Main		"Version 7"
B01D-053/22; B01D-071/02; C01B-003/38			Secondary		"Version 7<
B01D-0053/22	A	I		R	20060101
B01D-0071/02	A	I		R	20060101
C01B-0003/34	A	I		R	20060101
C01B-0003/38	A	I		R	20060101
B01D-0053/22	C	I		R	20060101
B01D-0071/00	C	I		R	20060101
C01B-0003/00	C	I		R	20060101

File Segment: CPI

DWPI Class: E36; H04

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A01; H04-E04; H04-F02E

## Original Publication Data by Authority

### China

**Publication No.** CN 1227154 C (Update 200652 E)

Publication Date: 20051116

Assignee: UNIV SCI & TECHNOLOGY CHINA; CN (UYSC-N)

Inventor: CHEN C

FENG S

RAN S

Language: ZH

Original IPC: C01B-3/34(A) B01D-53/22(B) B01D-71/02(B) C01B-3/38(B)

Current IPC: C01B-3/34(A) B01D-53/22(B) B01D-71/02(B) C01B-3/38(B)

**Publication No.** CN 1408637 A (Update 200345 B)

Publication Date: 20030409

Assignee: UNIV CHINA SCI & TECHNOLOGY; CN (UYCH-N)

Inventor: CHEN C

FENG S

RAN S

Language: ZH (0 drawings)

Application: CN 2001127228 A 20010918 (Local application)

Original IPC: C01B-3/34(A) B01D-53/22(B) B01D-71/02(B) C01B-3/38(B)

Current IPC: B01D-53/22(R,A,I,M,EP,20060101,20051206,A) B01D-53/22(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) B01D-71/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) B01D-71/02(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C01B-3/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C01B-3/34(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C01B-3/38(R,I,M,EP,20060101,20051206,A)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 3/34

C01B 3/38 B01D 53/22

B01D 71/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01127228.7

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1408637A

[22] 申请日 2001.9.18 [21] 申请号 01127228.7

[71] 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路 96 号

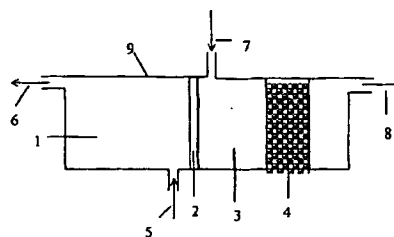
[72] 发明人 陈初升 冯绍杰 冉 申 朱德春  
江国顺 刘 卫

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称 由低碳烃制合成气的方法及无机致密透氧膜反应器

[57] 摘要

本发明由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法及无机致密透氧膜反应器，特征是催化剂床层与透氧膜组件分离；将热空气或富氧燃烧气通入膜的透氧侧，在膜的反应侧通入天然气或低碳烃，或由低碳烃和 CO 或/和 H<sub>2</sub> 组成的还原性混合气体，调节还原性混合气体的进量，在 800 ~ 1000℃ 和 0.1 ~ 1MPa 进行深度氧化反应，得到低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物；将此混合物引入另一区域的重整催化剂上，在 800 ~ 1000℃ 和 0.1 ~ 1MPa 条件下，烃与 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 发生联合催化重整反应，制得合成气；本发明将透氧过程与重整过程分开，延长了透氧膜和催化剂的使用寿命，且扩大了可应用的膜材料范围；反应可在高空速、大浓度，甚至在纯甲烷进气的条件下使用 Ni 基催化剂进行；反应体系能量利用合理。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法，其特征在于：将热空气或富氧燃烧气通入无机致密透氧膜的透氧侧，在膜的反应侧通入天然气或低碳烃，或通入由低碳烃和 CO 或/和 H<sub>2</sub> 组成的还原性混合气体，调节还原性混合气体的进量以每平方厘米膜材料表面积计为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 80 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ，在 800 ~ 1000°C 温度和 0.1~1MPa 压力条件下，进行深度氧化反应，得到所需指定计量比的低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物；然后将此低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物引入另一区域的重整催化剂上，在 800 ~ 1000°C 温度和 0.1~1MPa 压力的条件下，烃与 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 发生联合催化重整反应，制得合成气。

2、如权利要求 1 所述由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法，其特征在于：当采用纯低碳烃作为还原性气体时，可供选用的透氧膜材料包括：具有萤石结构的 ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13-x}$  体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料；得到的混合物中各物种的摩尔数之比  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 3/2/1$ 。

3、如权利要求 1 所述由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法，其特征在于：当采用低碳烃和循环比为 0.4~0.6 的 H<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比为 2 的合成气产物混合进料作为还原性气体时，可供选用的透氧膜材料包括：具有萤石结构的 ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13-x}$  体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料。

4、如权利要求 1 所述由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法，其特征在于：当采用低碳烃和 H<sub>2</sub> 作为还原性气体时，是将部分合成气产物通过 H<sub>2</sub> 分离膜后，将 H<sub>2</sub> 循环与低碳烃混合进料，由 H<sub>2</sub> 与渗透的氧发生氧化反应；H<sub>2</sub> 的循环比为 0.4~0.6， $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1$ ；可供选用的透氧膜材料包括：具有萤石结构的 ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13-x}$  体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、

金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料。

5、如权利要求 1 所述由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法，其特征在于：当采用低碳烃 和 CO 作为还原性气体时，是将部分合成气产物通过  $H_2$  分离膜后，将 CO 循环与低碳烃、水蒸汽混合进料，由 CO 与渗透的氧发生氧化反应； $CH_4/H_2O$  比为 1.4~1.6， $CH_4/CO$  比为 2.8~3.2；可供选用的透氧膜材料包括：具有萤石结构的  $ZrO_2$ 、 $Bi_2O_3$  基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13-x}$  体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料。

6、一种无机致密透氧膜反应器，包括由透氧膜组件 2 将反应容器 9 分隔而成的透氧区 1 和深度氧化反应区 3，以及作为联合催化重整区的催化剂床层 4；其特征在于催化剂床层与透氧膜组件分离，深度氧化反应区 3 由催化剂床层 4 与透氧膜组件 2 所夹的空间构成；在透氧区 1 靠近透氧膜组件 2 附近的器壁上开有富氧气体的进气口 5，远端开有出气口 6；在透氧膜组件 2 和催化剂床层 4 之间的深度氧化区 3 靠近透氧膜组件的附近的器壁上开有还原性气体的进气口 7，而在催化剂床层 4 的另一侧开有产物合成气的出口 8。

## 由低碳烃制合成气的方法及无机致密透氧膜反应器

### 技术领域:

本发明涉及由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法及催化剂床层与透氧膜组件分离的无机致密透氧膜反应器。

### 背景技术:

氢和一氧化碳的混合物称为合成气,是生产液体燃料、烯烃( $C_2\sim C_4$ )、甲醇、二甲醚等化工产品的重要原料。由低碳烃,特别是天然气制合成气,继而合成液体燃料、烯烃( $C_2\sim C_4$ )、甲醇等化工产品是有工业前景的综合利用途径。天然气是储量最大的低碳烃,其主要成分是甲烷。天然气将是继石油、煤炭之后化工产品的重要碳源。美国《化工新闻》(Haggin, Chicago C.E., Chem. Eng. News, 70(17):33 (1992))指出,目前利用天然气制合成气再合成液体燃料和化学品的工艺中,合成气的生产成本占总成本的50%~60%左右,成本过高是天然气开发利用的最大障碍。因此,降低合成气生产成本,对天然气的开发利用具有重要意义。

目前普遍采用的由天然气等低碳烃制合成气的工业化的工艺主要是蒸汽重整法,如甲烷水蒸汽重整(SMR)。美国《物理化学杂志》(Choudhary, V. R., Rajput, A. M., Rane, V. H., J. Phys. Chem., 96, 8686(1992))、美国《催化杂志》(Bharadwaj, S. S., and Schmidt, L. D., Journal of Catalysis 146,11-21(1994))指出,由于该反应是强吸热反应,设备投资和能耗均很高;且 $CO/H_2$ 比较高,产物须经调比方可用于后续工艺。近年来,新开发的工艺有非催化部分氧化(POX)、联合重整工艺(SMR/ $O_2$ R)、自热重整(ATR)等。《今日催化》(Balachandran, U., Dusek, J. T., Maiya, P. S., et al., Catalysis Today 36(1997) 265-272)、《中国科学通报》(Dong Hui, Xiong Guoxing, Shao Zongping, et al., Chinese Science Bulletin 45(3)224-226(2000))、美国专利6048472等指出,这些新工艺在降低能耗、减少设备投资等方面较SMR有所改进,但都涉及到纯氧的供应问题。为避免 $N_2$ 的存在,需要用纯氧作为反应物,设备投资大,操作运行成本高。如美国专利6048472指出,ATR工艺要求氧的浓度是95~99.9%,制氧的设备投资和运行费用占成本比例很大。因此,降低制氧成本成为降低合成气成本的首要因素。

无机致密透氧膜是一种离子导体膜,林祖骧等著的《快离子导体—基础、材料、应用》(上海科学出版社,1983),笛木和雄著的《固体离子学》(董治长等译,北

京科学出版社, 1984) 对该类材料的原理作了详细的论述。目前可用于氧分离的离子导体有两大类: 一类是没有(或很低)电子导电性的离子导体, 在外加电场的作用下, 或者外加电极, 在氧浓度梯度的作用下, 利用材料中的晶格缺陷或间隙进行氧离子的传导, 实现氧的选择性渗透, 达到氧分离的目的; 另一类被广泛研究的材料是混合离子导体, 即材料本身同时具有离子导电和电子导电能力, 在氧浓度梯度的作用下, 氧离子从氧化学位高(氧浓度高)的一侧通过氧空位或间隙向氧化学位低(氧浓度低)的一侧迁移, 同时电子(电子空穴)反方向运动, 无需外电路即可实现氧的膜分离。无机致密透氧膜在理论上氧的渗透选择性为 100%, 是氧分离器、膜反应器的合适材料, 特别对一些中高温的涉氧过程可以在位供氧, 是经济供氧的有效途径。在一定的透氧温度和反应条件下, 提高该类材料的氧渗透能力、机械稳定性和化学稳定性仍是目前的研究重点。

采用无机致密透氧膜反应器进行合成气的生产, 在位利用空气中的氧源是解决经济供氧的有效方法。如美国专利 6048472 提出的工艺。这种工艺实际上仍是联合重整工艺, 无机透氧膜在二次重整中起供氧作用。整个工艺仍需两个反应器, 高能耗、高投资的问题仍未解决。美国专利 6077323 提出的一种工艺模式, 将催化剂涂饰在膜的表面, 甲烷和水蒸汽的混合物通入膜的反应侧, 与渗透过来的氧反应, 得到合成气。这种工艺对膜材要求很高, 既要考虑到膜材料与催化剂的热性能匹配问题, 又要求在高温下催化剂对膜的化学结构没有影响, 一旦催化剂表面积碳失活, 必须更换膜材料; 另一方面, 反应过程复杂, 难于控制。我们曾提出了一种氧渗透膜分离器(中国专利申请号 99124427.3), 其中提到该装置可作为涉氧化学膜反应器, 但催化剂也是在膜的表面上, 催化剂的涂饰以及与膜材料的匹配等技术要求限制了其应用范围。

《今日催化》(Balachandran, U., Dusek, J. T., Maiya, P. S., et al., *Catalysis Today* 36(1997) 265-272) 报道了采用价格昂贵的 Rh 基催化剂进行无机膜反应器中合成气的制备。价格相对低廉的 Ni 基催化剂用于甲烷部分氧化反应的缺点是易于失活, 《应用催化》(A. Slagtern, Unni Olsbye, *Applied Catalysis A: General* 110(1994) 99-108 页) 曾指出, Ni 基催化剂在甲烷部分氧化反应中仅 17 小时就失活; 《催化杂志》(V. A. Tsipouriari, Z. Zhang, and X. E. Verykios, *Journal of Catalysis* 179(1998), 283-291) 也获得相同的结论。



**技术内容:**

本发明提出一种基于无机致密透氧膜反应器由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法, 以及一种催化剂床层与透氧膜组件分离的无机致密透氧膜反应器, 以克服现有技术的上述问题。

本发明由天然气或低碳烃制氢和一氧化碳合成气的方法, 其特征在于: 将热空气或富氧燃烧气通入无机致密透氧膜的透氧侧, 在膜的反应侧通入天然气或低碳烃, 或通入由低碳烃和 CO 或/和 H<sub>2</sub> 组成的还原性混合气体, 调节还原性混合气体的进量为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 80 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  (以每平方厘米膜材料表面积计), 在 800 ~ 1000°C 温度和 0.1~1MPa 压力条件下, 进行深度氧化反应, 得到所需指定计量比的低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物; 然后将此低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物引入另一区域的重整催化剂上, 在 800 ~ 1000°C 温度和 0.1~1MPa 压力的条件下, 烃与 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 发生联合催化重整反应, 制得合成气。

所述调节还原性混合气体的进量进行深度氧化反应, 得到所需指定计量比的低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物, 是指根据具体选用的无机致密透氧膜材料、膜组件的几何尺寸、透氧氧化区的温度, 以每平方厘米膜材料表面积计, 在  $1.0 \times 10^{-3} \sim 80 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  范围内调节低碳烃的进量并相应调节其它气体的进量, 从而控制反应程度, 以得到所需指定计量比的低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物:

(1) 当采用纯低碳烃作为还原性气体时, 可供选用的透氧膜材料包括: 具有萤石结构的 ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物 Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>13-x</sub> 体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物, 以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料; 得到的混合物中各物种的摩尔数之比 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> = 3 / 2 / 1;

(2) 当采用低碳烃 和 H<sub>2</sub> 与 CO 摩尔比为 2 的合成气作为还原性混合气体时, 是指将部分合成气产物循环, 与低碳烃混合进料, 合成气与渗透过来的氧发生深度氧化反应; 合成气的循环比为 0.4~0.6; 得到的混合物中各物种的摩尔数之比 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> = 3 / 2 / 1; 可供选用的透氧膜材料包括: 具有萤石结构的 ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物 Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>13-x</sub>

体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料；

(3) 当采用低碳烃和  $H_2$  作为还原性混合气体时，是指将部分合成气产物通过  $H_2$  分离膜后， $H_2$  循环与低碳烃混合进料； $H_2$  的循环比为 0.4~0.6， $CH_4/H_2 = 1$ ；可供选用的透氧膜材料包括：具有萤石结构的  $ZrO_2$ 、 $Bi_2O_3$  基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13-x}$  体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料；

(4) 当采用低碳烃和  $CO$  作为还原性混合气体时，是指将部分合成气产物通过  $H_2$  分离膜后， $CO$  循环与低碳烃、水蒸汽混合进料； $CH_4/H_2O$  比为 1.4~1.6， $CH_4/CO$  比为 2.8~3.2；可供选用的透氧膜材料包括：具有萤石结构的  $ZrO_2$ 、 $Bi_2O_3$  基掺杂材料、具有烧绿石结构的复合氧化物、具有钙钛矿和类钙钛矿结构的复合氧化物材料、离子与电子导体双相复合材料、层状结构的夹层化合物  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13-x}$  体系、同时具有氧离子和电子通道的单相复合氧化物，以及采用上述材料与陶瓷、金属及无机高温氧化物所构成的复合膜材料；

上述方法中所述的进料比例均以制备  $H_2/CO=2$ （实际可在 1.8~2.1 范围内）的合成气为目的产物。调整进料比例，也可以得到不同  $H_2/CO$  比例的合成气。

本发明的一种无机致密透氧膜反应器，包括由透氧膜组件 2 将反应容器 9 分隔而成的透氧区 1 和深度氧化反应区 3，以及作为联合催化重整区的催化剂床层 4；其特征在于催化剂床层与透氧膜组件分离，深度氧化反应区 3 由催化剂床层 4 与透氧膜组件 2 所夹的空间构成；在透氧区 1 靠近透氧膜组件 2 附近的器壁上开有富氧气体的进气口 5，远端开有出气口 6；在透氧膜组件 2 和催化剂床层 4 之间的深度氧化区 3 靠近透氧膜组件的附近的器壁上开有还原性气体的进气口 7，而在催化剂床层 4 的另一侧开有产物合成气的出口 8。

当将上述该反应器用于由低碳烃制氢和一氧化碳合成气时，把温度为 800 ~ 1000°C、压力为 0.1~1MPa 的热空气或热的富氧燃烧气由进气口 5 通入透氧膜 2 一侧的透氧区 1，贫氧气体则从出气口 6 排出，低碳烃或由低碳烃和  $CO$  或/和  $H_2$  组成的还原性混合气体由进气口 7 进入透氧膜 2 另一侧的深度氧化反应区 3，与由无机

致密透氧膜组件 2 透过的氧反应, 调节还原性气体的进量, 得到所需指定计量比的低碳烃、二氧化碳和/或水蒸汽的混合物; 混合物随即进入催化重整反应区 4, 在 800 ~ 1000°C 温度、0.1~1MPa 压力条件下, 发生联合重整反应, 得到的合成气产物由出口 8 排出。

本发明方法中所述的无机透氧膜材料均可用于制造本发明无机致密透氧膜反应器中的无机致密透氧膜组件 2。无机致密透氧膜组件 2 的几何构型可以是平板、波纹、管状、蜂窝状。

与现有技术相比较, 本发明方法具有以下的特点和优点:

本发明方法的特点在于:

1. 所述的透氧完全氧化反应过程与联合重整反应过程分别在同一个反应器腔体内的两个区域进行;
2. 氧在透氧膜中的传输由不同的还原性气体的完全氧化反应耦合来实现, 所述还原性气体可采用  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}+\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  或  $\text{H}_2$ ;
3. 在无机致密透氧膜一侧通入空气或富氧燃烧气, 在膜的另一侧通入还原性气体, 使部分还原性气体完全氧化, 生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 。

本发明方法的优点在于:

1. 透氧过程与深度氧化反应耦合, 缩短了膜材料氧渗透的引发时间, 使膜材料的单位面积透氧量大大提高, 从而提高了整个工艺的单位面积膜的合成气产量。
2. 将透氧过程与重整过程分开, 无机透氧膜反应段只发生深度氧化反应, 反应程度受膜的供氧速率限制, 避免了剧烈的深度氧化反应带来的飞温现象, 有效控制了膜材料的温度梯度, 保护了膜的机械稳定性, 延长了膜的寿命, 而且使能够应用于该反应的膜材料范围扩大。
3. 将透氧过程与重整过程分开, 反应过程易于控制。通过调节还原性气体的进量、膜管的几何尺寸、温度以及催化剂的选择 (根据具体的膜材可修饰催化剂或不修饰) 来控制深度氧化反应区的反应程度, 继而达到控制整个反应的目的。
4. 反应体系中能量利用合理, 对能耗的要求低。整个反应为放热反应, 反应中第一步深度氧化反应为放热反应, 所产生的热量由产物携带至催化反应区, 供重整反应吸热所需, 足以维持后续重整反应所需的热量。
5. 将透氧过程与重整过程分开, 有利于催化剂的保护。

(1) 将透氧过程与联合重整过程分开, 催化剂上发生的催化联合重整反应为吸热反应, 没有其他工艺中氧化反应放热引起的催化剂床层飞温现象, 从而避免了催化剂因飞温导致的高温烧结而失活。

(2) 现有技术中烃的高温裂解积碳是催化剂失活的重要原因, 特别是碳数大于 2 的烃在 650°C 以上裂解明显。本发明提出的工艺使部分多碳烃在膜反应区裂解, 并最终生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  进入重整区, 减缓了重整催化剂上积碳速率, 延长了催化剂的寿命。

(3) 深度氧化产生的  $\text{H}_2\text{O}$  在重整反应区参与反应,  $\text{H}_2\text{O}$  的存在对催化剂的消碳是有利的。因此可以减少催化剂上的积碳, 延长了催化剂的使用寿命。

6. 本发明将透氧过程与重整过程分开, 催化剂得到较好的保护, 延长了催化剂的使用寿命, 因此反应可以在高空速、大浓度, 甚至在纯甲烷进气的条件下使用 Ni 基催化剂进行。《今日催化》(Balachandran, U., Dusek, J. T., Maiya, P. S., et al., *Catalysis Today* 36(1997) 265-272) 报道采用价格昂贵的 Rh 基催化剂进行无机膜反应器中合成气的制备。价格相对低廉的 Ni 基催化剂用于甲烷部分氧化反应的缺点是易于失活, 《应用催化》(A. Slagtern, Unni Olsbye, *Applied Catalysis A: General* 110(1994) 99-108) 一指出 Ni 基催化剂在甲烷部分氧化反应中仅 17 小时就失活; 《催化杂志》(V. A. Tsipouriari, Z. Zhang, and X. E. Verykios, *Journal of Catalysis* 179(1998), 283-291) 也获得相同的结论。我们在纯甲烷进气的条件下, 采用 Ni 基催化剂, 400 小时反应未见催化剂活性明显下降。而且将透氧过程与重整过程分开, 一旦催化剂失活, 更换催化剂也方便。既降低了催化剂的成本, 又减少了大量使用惰性组分带来的压缩功耗, 使运行能耗降至最低, 操作成本也大大降低。

7. 本发明方法适用面广。在低碳烃中, 甲烷的化学稳定性最高, 对于其他碳数大于 2 的轻烃, 同样可用本方法进行合成气的生产。

与现有的技术相比较, 本发明的无机致密透氧膜反应器具有以下的特点和优点:

1. 本发明的无机致密透氧膜反应器将透氧过程与重整过程组合在一个反应器腔体中, 结构紧凑, 实现了反应的集约化, 降低了设备投资和运行费用。
2. 采用无机致密透氧膜反应器, 膜反应段中氧化反应所产生的热量由产物携带至催化重整反应区, 供联合重整反应吸热所需; 无需换热过程, 工艺过程简化。
3. 无机致密透氧膜反应器中将透氧过程与重整过程分开, 有利于催化剂的更换。

**附图及其说明：**

附图 1 是无机致密透氧膜反应器示意图；

附图 2 是单管固定床无机致密透氧膜反应器示意图；

附图 3 是利用固定床反应器由甲烷制合成气工艺的流程示意图；

附图 4 是单管流化床无机致密透氧膜反应器示意图；

附图 5 是利用合成气循环固定床反应器由甲烷生产合成气的原理流程图；

附图 6 是利用  $H_2/CO$  循环固定床反应器由甲烷生产合成气的原理流程图；

**具体实施方式：**

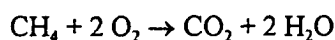
以下结合附图举例说明本发明的具体实施方式。

**实施例 1、采用管式固定床反应器以天然气（甲烷）制合成气**

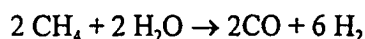
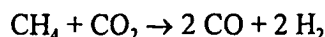
天然气是储量最大的低碳烃，其主要成分是甲烷。本实施例采用管式固定床组合反应器以天然气（甲烷）制合成气。附图 2 给出了本实施例中采用的单管固定床无机致密透氧膜反应器示意图。包括壳体 9、集合端头 10、无机致密透氧膜组件 2、气体分布板 12、催化剂支撑板 13。壳体 9 由石英管制成。圆形集合端头 10 采用刚玉材料，中间开有圆形凹槽，直径略大于无机致密透氧膜管的直径，凹槽中间开有供还原性气体进出的小孔，孔径小于无机致密透氧膜管 2 的内径。首先依次将圆形催化剂支撑板 13、催化剂和圆形气体分布板 12 固定在石英管内的下半部分，组成催化重整反应区 4。用无机密封剂 11 将无机致密透氧膜管 2 的两端分别固定在上下两个集合端头 10 的凹槽中，然后用无机胶将两个集合端头 10 密封固定在石英管内的上半部分，下集合端头距气体分布板约 5~10cm。石英管和无机致密透氧膜管外表面所夹的空间构成透氧区 1，无机致密透氧膜管内的空间为深度氧化反应区 3。在上下两个集合端头之间的反应器壳体 9 侧面，分别相对开有进气口 5 和出气口 6，进气口 5 位置较低。在透氧区和催化重整反应区的中部分别开有热电偶插孔 14 和 15。高温富氧气体 16 从进气口 5 进入膜外侧的透氧区 1，经氧交换后变成贫氧气体 17 由出气口 6 排出；烃或/和其他还原性反应气体 18 由进气口 7（上管口）进入膜内侧的深度氧化反应区 3，与渗透过来的氧反应，生成计量比的混合气体中间产物，然后进入催化重整反应区 4 生成合成气 19 从出气口 8（下管口）排出。选用管状  $SrFe_{0.5}CoO_{3-y}$  复合氧化物作为透氧膜反应器材料，管长 20mm，管径 9mm，壁厚 1mm，组成单管组合反应器，如图 2 所示。反应器中膜组件也可以是多管。0.5g  $Ni/\gamma-Al_2O_3$

(40~60 目) 催化剂填充在催化床层。

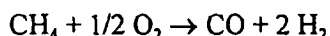
图 3 给出了利用组合式反应器由甲烷制合成气的流程示意图。首先将反应器加热到 800°C 固化密封无机胶。通过流量计 20, 由进气口 5 通入流量为 100ml/min 的空气, 贫氧气体由 6 排出。由进气口 7 通入 40ml/min 5% $H_2$  的  $He+H_2$  混合气体, 使 Ni 基催化剂在 800°C 在位还原 2 小时, 保持 800°C 温度, 切换为 10ml/min 100% 的甲烷。由气相色谱在线检测产物浓度, 甲烷流量逐渐提高, 直至甲烷流量为 40ml/min。在无机混合导体透氧膜反应区中, 氧以氧离子的形式从透氧区通过膜材料并与甲烷发生深度氧化反应:



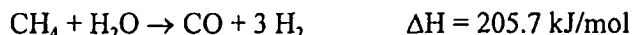
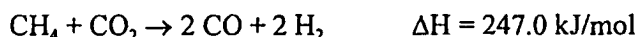
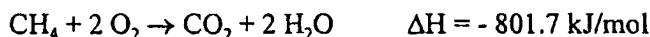
未反应的 75% 甲烷与  $CO_2$  和  $H_2O$  进入毗邻的催化重整反应区, 发生重整反应:



总包反应为:



体系的热化学方程式如下:



整个反应体系为放热反应, 在能量上是有利的。

反应在 800 ~ 1000°C、1atm 的条件下进行, 空速为 8000  $h^{-1}$ , 反应产物由气相色谱在线检测。在 900°C、400 小时的反应运行过程中, 以每平方米膜面积计算, 合成气的产量达 300 $m^3 \cdot day$ 。甲烷的转化率为 98%, CO 的选择性大于 95%,  $H_2/CO=1.9 \sim 2.0$ , 非常适用于 F-T 反应和甲醇合成所需的  $H_2/CO$  比例。因此, 产物无需经过调比, 经换热器冷却后即可直接进行下游的反应, 减少了操作单元和运行成本。

将上述反应器的深度氧化反应区与催化重整反应区分开, 采用无机致密透氧膜反应器和重整反应器串联的方式, 可以得到同样的目的。将无机透氧膜管与集合端头组成膜反应器, 刚玉管作为重整反应器, 两个反应器的连接管用加热带保温。膜反应器中, 膜两侧的气体压力为 1MPa, 其余反应条件与实施例 1 相同, 甲烷的转

化率为 98%，CO 的选择性大于 95%， $H_2/CO=1.9 \sim 2.0$ 。

采用下列材料替换  $SrFe_{0.5}CoO_{3-y}$  作为膜反应器材料，亦可实现由甲烷制合成气的目的。

当采用  $(ZrO_2)_{1-x-y} - (CeO_2)_x - (CaO)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )、 $(ZrO_2)_{1-x-y} - (TiO_2)_x - (Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )、 $(ZrO_2)_{1-x} - (Tb_2O_{3.5})_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ )、 $(ZrO_2)_{1-x-y} - (Tb_2O_{3.5})_x - (Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ ) 或  $(Bi_2O_3)_{1-x} - (Tb_2O_{3.5})_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ ) 时，每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

当采用  $Ln_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Ga, Sm, Nd, Pr$ ,  $A = Na, Ca, Ba, Sr$ ,  $B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ,  $x = 1.0 \sim 0$ ,  $y = 0 \sim 1.0$ )、 $SrCo_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  ( $M = Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu$ ,  $x = 0 \sim 0.8$ )、 $SrCo_{1-x-y}Fe_xCu_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ,  $y = 0 \sim 0.3$ )、 $Ln_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ga$ ,  $M = Sr, Ca, Bi, Pb$ ,  $x = 0 \sim 0.9$ )、 $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$  ( $M = Ca, Sr, Mg$ ,  $x = 0.1 \sim 0.9$ )、 $Y_{0.05}BaCo_{0.95}O_{3-\delta}$ 、 $Y_{0.1}Ba_{0.9}CoO_{3-\delta}$  或  $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ,  $x = 0.1 \sim 0.3$ ) 时，每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $0.3 \sim 30 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

当采用  $YSZ-A$  ( $A = Pd, Pt, In_{0.9}Pr_{0.1}$ ,  $In_{0.95}Pr_{0.025}Zr_{0.025}$ , 两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3-Ag_{0.7}Pd_{0.3}$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3-Ag$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $Bi_{1.5}Er_{0.5}O_3-Ag$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ ) 或  $Bi_{1.5}Er_{0.5}O_3-Au$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ ) 时，每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $0.3 \sim 30 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

当采用  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1 \sim 3$ , 包括用  $Pb, Sb$  部分替代  $Bi$ , 用  $Ba$  或稀土元素部分替代  $Sr$ , 用稀土元素  $Y$  替代  $Ca$ , 用过渡金属  $Fe, Co, Ni$  替代  $Cu$ )、 $Bi_2Sr_2(R_{1-x}Ce_x)_2Cu_2O_{10}$  ( $R = \text{稀土元素}$ ,  $x = 0 \sim 0.3$ )、 $(Pb_2Cu)Sr_2A_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $A = \text{稀土元素}, Ca$ ,  $n = 1, 2$ )、 $RBa_{2-x}M_xCu_{3-y}M'_yO_{6+\delta}$  ( $R = \text{稀土元素}$ ,  $M = Sr, Ca, Mg$ ,  $M' = Fe, Co, Ni, Al, Ga, Zn$ ,  $x, y = 0 \sim 0.5$ ) 或  $RBa_{2-x}M_xCu_{4-y}M'_yO_{8+\delta}$  ( $R = \text{稀土元素}$ ,  $M = Sr, Ca, Mg$ ,  $M' = Fe, Co, Ni, Al, Ga, Zn$ ,  $x, y = 0 \sim 0.5$ ) 时，每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $0.3 \sim 3 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

当采用  $Sr_{1-x}Bi_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ )、 $BaBi_xCo_yFe_{1-x-y}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ ,  $y = 0.1 \sim 0.9$ )、 $BaSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ ,  $y = 0.1 \sim 0.9$ )、 $BaCo_{1-x-y}Fe_xM_yO_{3-\delta}$  ( $M = Ti, Zr$ ,  $x = 0.1 \sim 0.9$ ,  $y = 0.1 \sim 0.9$ )、 $La_2NiO_{4+\delta}$  或  $La_{2-x}A_xNi_{1-y}B_yO_{4+\delta}$  ( $A = Sr, Zr, Ca, Mg$ ,  $B = Co, Fe, Cu$ )

时, 通入的  $\text{CH}_4$  量为  $1 \sim 40 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Sn}, x=0.1 \sim 0.6$ )、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{LaGa}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{B}=\text{Mg}, \text{Fe}, x=0.1 \sim 0.8, y=0 \sim 0.5$ )、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{B}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, x=0 \sim 0.8, y=0.2 \sim 1$ ) 或  $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Fe}, \text{W}, \text{Ga}, \text{B}=\text{Ni}, \text{Mg}$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 35 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### 实施例 2、采用流化床无机致密透氧膜反应器以天然气制合成气

本实施例中采用图 4 所示的单管流化床无机致密透氧膜反应器。催化重整反应区 4 由催化剂支撑板 21、催化剂挡板 22 和催化剂构成, 置于石英管的上半部分。对于大管径反应器, 可以安装气体导流装置。用无机密封剂 11 将无机致密透氧膜管 2 的两端分别固定在上下两个集合端头 10 的凹槽中, 然后用无机胶将两个集合端头 10 密封固定在石英管内的下半部分, 上集合端头距催化剂支撑板 21 约  $5 \sim 10 \text{ cm}$ 。还原性气体从反应器的下管口 (进气口 7) 通入, 经无机致密透氧膜管进行深度氧化后, 混合气体中间产物从催化剂床层的下部通入, 形成流化床催化重整反应区 4, 产物合成气 19 由出口 8 (上管口) 排出, 其他气路相同。选用管状  $\text{SrFe}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  复合氧化物作为透氧膜反应器材料, 组成单管组合反应器。管长  $30 \text{ mm}$ , 管径  $9 \text{ mm}$ , 壁厚  $1 \text{ mm}$ 。Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (160~200 目) 催化剂  $1 \text{ g}$  填充在催化剂支撑板上。采用实施例 1 的工艺流程及操作方法。原料为脱硫天然气。反应在  $800^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$  的条件下进行。天然气进气流量为  $30 \sim 120 \text{ ml/min}$ , 转化率为  $80 \sim 95\%$ , CO 的选择性  $90 \sim 95\%$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=1.8 \sim 2.1$ 。

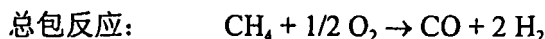
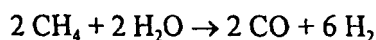
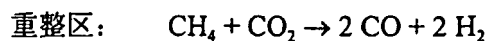
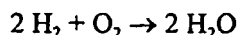
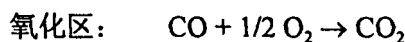
#### 实施例 3、采用合成气循环式组合反应器由甲烷制合成气

对于某些结构稳定性较好, 但在甲烷进气的条件下, 其氧渗透率较低的离子导体膜, 采用实施例 1 的工艺无法实现高的生产能力, 可以采用循环式反应器方式, 通过夺氧能力强的合成气产物的循环来从膜的反应侧夺氧, 即在无机致密透氧膜反应段进行的是 CO 和  $\text{H}_2$  的氧化反应。甲烷在无机致密透氧膜反应段几乎不发生深度氧化反应, 在重整反应区与  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  发生联合重整反应, 生成合成气。

图 5 给出了利用合成气循环由甲烷生产合成气工艺的原理流程。采用图 2 所示的反应器。选用  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  透氧膜管组成循环式单管反应器, 管长  $20 \text{ mm}$ , 管径  $9 \text{ mm}$ , 壁厚  $1 \text{ mm}$ , Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (40~60 目) 催化剂  $0.5 \text{ g}$ 。首先进行实施例 1



的操作,进行催化剂的还原,切换成纯甲烷后,在 900°C, 1atm 的反应条件下调节甲烷的进气量,直至得到 90%浓度的合成气。然后打开循环风机 23,将部分的合成气循环,与甲烷混合,保持合成气与甲烷的比例为 1,逐渐提高甲烷和循环合成气的进气量,由气相色谱在线检测产物浓度,直至甲烷流量为 40ml/min,循环比 R=0.5,甲烷的转化率为 98%,CO 的选择性大于 95%, $H_2/CO=1.9 \sim 2.0$ 。反应方程式如下:



采用下列材料替换  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.5}$  作为膜反应器材料,亦可实现由甲烷制合成气的目的。

当采用  $(ZrO_2)_{1-x-y}-(CeO_2)_x-(CaO)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )、 $(ZrO_2)_{1-x-y}-(TiO_2)_x-(Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )、 $(ZrO_2)_{1-x}-(Tb_2O_{3.5})_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ )、 $(ZrO_2)_{1-x-y}-(Tb_2O_{3.5})_x-(Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )或  $(Bi_2O_3)_{1-x}-(Tb_2O_{3.5})_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ )时,每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $Ln_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Ga, Sm, Nd, Pr$ ,  $A = Na, Ca, Ba, Sr$ ,  $B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ,  $x = 1.0 \sim 0$ ,  $y = 0 \sim 1.0$ )、 $SrCo_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  ( $M = Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu$ ,  $x = 0 \sim 0.8$ )、 $SrCo_{1-x-y}Fe_xCu_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ,  $y = 0 \sim 0.3$ )、 $Ln_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ga$ ,  $M = Sr, Ca, Bi, Pb$ ,  $x = 0 \sim 0.9$ )、 $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$  ( $M = Ca, Sr, Mg$ ,  $x = 0.1 \sim 0.9$ )、 $Y_{0.05}BaCo_{0.95}O_{3-\delta}$ 、 $Y_{0.1}Ba_{0.9}CoO_{3-\delta}$ 或  $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ,  $x = 0.1 \sim 0.3$ )时,每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $0.3 \sim 30 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用 YSZ-A ( $A = Pd, Pt, In_{0.9}Pr_{0.1}$ ,  $In_{0.95}Pr_{0.025}Zr_{0.025}$ , 两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3-Ag_{0.7}Pd_{0.3}$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3-Ag$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $Bi_{1.5}Er_{0.5}O_3-Ag$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )或  $Bi_{1.5}Er_{0.5}O_3-Au$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )时,每平方厘米膜组件通入的  $CH_4$  量为  $0.3 \sim 30 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1 \sim 3$ , 包括用 Pb、Sb 部分替代 Bi, 用 Ba 或稀

土元素部分替代 Sr, 用稀土元素 Y 替代 Ca, 用过渡金属 Fe、Co、Ni 替代 Cu)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{R}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (R=稀土元素,  $x=0\sim0.3$ )、 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2\text{A}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (A=稀土元素、Ca,  $n=1, 2$ )、 $\text{RBa}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{3-y}\text{M}'_y\text{O}_{6+\delta}$  (R=稀土元素, M=Sr、Ca、Mg, M'=Fe、Co、Ni、Al、Ga、Zn,  $x, y=0\sim0.5$ ) 或  $\text{RBa}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{4-y}\text{M}'_y\text{O}_{8+\delta}$  (R=稀土元素, M=Sr、Ca、Mg, M'=Fe、Co、Ni、Al、Ga、Zn,  $x, y=0\sim0.5$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3\sim3\text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim0.9$ )、 $\text{BaBi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim0.9, y=0.1\sim0.9$ )、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim0.9, y=0.1\sim0.9$ )、 $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M=Ti、Zr,  $x=0.1\sim0.9, y=0.1\sim0.9$ )、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  或  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{4+\delta}$  (A=Sr、Zr、Ca、Mg, B=Co、Fe、Cu) 时, 通入的  $\text{CH}_4$  量为  $1\sim40\text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{M}_y\text{O}_{6+\delta}$  (M=Fe、Ni、Al、Sn,  $x=0.1\sim0.6$ )、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{LaGa}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  (A=Co、Ni, B=Mg、Fe,  $x=0.1\sim0.8, y=0\sim0.5$ )、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  (A= Sr, B=Co、Fe、Cu、Ni,  $x=0\sim0.8, y=0.2\sim1$ ) 或  $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  (A=Fe、W、Ga, B=Ni、Mg) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3\sim35\text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

实施例 4、采用  $\text{H}_2$  循环式无机致密透氧膜反应器由甲烷制合成气

图 6 给出了  $\text{H}_2$  循环式无机致密透氧膜反应器由甲烷制合成气工艺的原则流程图, 即用  $\text{H}_2$  的氧化反应耦合透氧过程。将部分合成气通过膜分离器 24 分离出  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  的循环比为  $0.3\sim0.7$ 。采用图 2 所示的反应器, 选用管状  $\text{SrFe}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  复合氧化物作为透氧膜材料, 组成单管无机致密透氧膜固定床反应器。管长 20 mm, 管径 9 mm, 壁厚 1 mm,  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (40~60 目) 催化剂 0.5 g。实验操作中用高纯  $\text{H}_2$  钢瓶气模拟  $\text{H}_2$  循环。首先进行实施例 1 的反应, 当反应稳定后, 通入  $\text{H}_2$  与  $\text{CH}_4$  混合后进入反应器, 保持  $\text{H}_2$  与甲烷的比例为 1, 逐渐提高甲烷和循环  $\text{H}_2$  的进气量, 由气相色谱在线检测产物浓度, 直至甲烷流量为  $40\text{ ml}/\text{min}$ , 甲烷的转化率为 98%, CO 的选择性大于 95%,  $\text{H}_2/\text{CO}=1.9\sim2.0$ 。

采用下列材料替换  $\text{SrFe}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  作为膜反应器材料, 亦可实现由甲烷制合成气的目的。

当采用  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}-(\text{CeO}_2)_x-(\text{CaO})_y$  ( $x=0.05\sim0.20, y=0.05\sim0.20$ )、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}-(\text{TiO}_2)_x-(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x=0.05\sim0.20, y=0.05\sim0.20$ )、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x}-(\text{Tb}_2\text{O}_{3.5})_x$  ( $x=0.1$

$\sim 0.4)$ 、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y} - (\text{Tb}_2\text{O}_3)_x - (\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ ) 或  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} - (\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1} \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ga, Sm, Nd, Pr}$ ,  $\text{A} = \text{Na, Ca, Ba, Sr}$ ,  $\text{B} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ,  $x = 1.0 \sim 0$ ,  $y = 0 \sim 1.0$ )、 $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu}$ ,  $x = 0 \sim 0.8$ )、 $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ,  $y = 0 \sim 0.3$ )、 $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Ga}$ ,  $\text{M} = \text{Sr, Ca, Bi, Pb}$ ,  $x = 0 \sim 0.9$ )、 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Mg}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.9$ )、 $\text{Y}_{0.05}\text{BaCo}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$  或  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.3$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 80 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{YSZ-A}$  ( $\text{A} = \text{Pd, Pt, In}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}$ ,  $\text{In}_{0.95}\text{Pr}_{0.025}\text{Zr}_{0.025}$ , 两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ )、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ ) 或  $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3\text{-Au}$  (两相的体积比为  $0.4 \sim 2$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 50 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1 \sim 3$ , 包括用  $\text{Pb, Sb}$  部分替代  $\text{Bi}$ , 用  $\text{Ba}$  或稀土元素部分替代  $\text{Sr}$ , 用稀土元素  $\text{Y}$  替代  $\text{Ca}$ , 用过渡金属  $\text{Fe, Co, Ni}$  替代  $\text{Cu}$ )、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{R}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{R} = \text{稀土元素}$ ,  $x = 0 \sim 0.3$ )、 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2\text{A}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $\text{A} = \text{稀土元素, Ca}$ ,  $n = 1, 2$ )、 $\text{RBa}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{3-y}\text{M}'_y\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{R} = \text{稀土元素}$ ,  $\text{M} = \text{Sr, Ca, Mg}$ ,  $\text{M}' = \text{Fe, Co, Ni, Al, Ga, Zn}$ ,  $x, y = 0 \sim 0.5$ ) 或  $\text{RBa}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{4-y}\text{M}'_y\text{O}_{8-\delta}$  ( $\text{R} = \text{稀土元素}$ ,  $\text{M} = \text{Sr, Ca, Mg}$ ,  $\text{M}' = \text{Fe, Co, Ni, Al, Ga, Zn}$ ,  $x, y = 0 \sim 0.5$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 40 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ )、 $\text{BaBi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ ,  $y = 0.1 \sim 0.9$ )、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ ,  $y = 0.1 \sim 0.9$ )、 $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.9$ ,  $y = 0.1 \sim 0.9$ )、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  或  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{A} = \text{Sr, Zr, Ca, Mg}$ ,  $\text{B} = \text{Co, Fe, Cu}$ ) 时, 通入的  $\text{CH}_4$  量为  $1 \sim 60 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ni, Al, Sn}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.6$ )、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{LaGa}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Co, Ni}$ ,  $\text{B} = \text{Mg, Fe}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.8$ ,  $y = 0 \sim 0.5$ )、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Sr}$ ,  $\text{B} = \text{Co, Fe, Cu, Ni}$ ,  $x = 0 \sim 0.8$ ,  $y = 0.2 \sim 1$ ) 或  $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Fe, W, Ga}$ ,  $\text{B} = \text{Ni, Mg}$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$

量为  $0.3 \sim 35 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### 实施例 5、采用 CO 循环式无机致密透氧膜反应器由甲烷制合成气

由于  $\text{H}_2$  在高温下对无机致密透氧膜有一定的还原作用，在膜反应区中长期保持较高浓度的  $\text{H}_2$ ，可能会导致某些膜结构的破坏。将产物合成气中的  $\text{H}_2$  分离后，用 CO 气体循环与通过膜渗透过来的氧反应，可以避免  $\text{H}_2$  对膜结构的影响。同时在进料中加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}$ ，在重整区参与重整反应，既可调节反应体系的 C/H 比，又可以起到消碳作用，减少催化剂的积碳。该工艺的原则流程图与图 6 相同，循环的是 CO。将部分合成气通过膜分离器 24 分离出  $\text{H}_2$ ，CO 经循环风机 23 与  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  混合后进入反应器 16， $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  比为 1.4~1.6， $\text{CH}_4/\text{CO}$  比为 2.8~3.2。。选用管状  $\text{SrFe}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  复合氧化物作为透氧膜材料，组成单管无机致密透氧膜反应器。管长 20 mm，管径 9 mm，壁厚 1 mm。 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (40~60 目) 催化剂 0.5 g。实验操作中用高纯 CO 钢瓶气模拟 CO 循环。首先进行实施例 1 的反应，当反应稳定后，逐渐提高甲烷、 $\text{H}_2\text{O}$  和循环 CO 的进气量，由气相色谱在线检测产物浓度，直至甲烷流量为 40ml/min，甲烷的转化率为 98%，CO 的选择性大于 95%， $\text{H}_2/\text{CO}=1.9 \sim 2.0$ 。

采用下列材料替换  $\text{SrFe}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  作为膜反应器材料，亦可实现由甲烷制合成气的目的。

当采用  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y} - (\text{CeO}_2)_x - (\text{CaO})_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y} - (\text{TiO}_2)_x - (\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ )、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x} - (\text{Tb}_2\text{O}_{3.5})_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ )、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y} - (\text{Tb}_2\text{O}_{3.5})_x - (\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.05 \sim 0.20$ ,  $y = 0.05 \sim 0.20$ ) 或  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} - (\text{Tb}_2\text{O}_{3.5})_x$  ( $x = 0.1 \sim 0.4$ ) 时，每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

当采用  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ga, Sm, Nd, Pr}$ ,  $\text{A} = \text{Na, Ca, Ba, Sr}$ ,  $\text{B} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ,  $x = 1.0 \sim 0$ ,  $y = 0 \sim 1.0$ )、 $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu}$ ,  $x = 0 \sim 0.8$ )、 $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ,  $y = 0 \sim 0.3$ )、 $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Ga}$ ,  $\text{M} = \text{Sr, Ca, Bi, Pb}$ ,  $x = 0 \sim 0.9$ )、 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Mg}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.9$ )、 $\text{Y}_{0.05}\text{BaCo}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$  或  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$ ,  $x = 0.1 \sim 0.3$ ) 时，每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 50 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

当采用 YSZ-A ( $\text{A} = \text{Pd, Pt, In}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}$ ,  $\text{In}_{0.95}\text{Pr}_{0.025}\text{Zr}_{0.025}$ ，两相的体积比为 0.4~2)、

$\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$ (两相的体积比为 0.4 ~ 2),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}$ (两相的体积比为 0.4 ~ 2)、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}$ (两相的体积比为 0.4 ~ 2)或  $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3\text{-Au}$ (两相的体积比为 0.4 ~ 2) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 30 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1\sim 3$ , 包括用 Pb、Sb 部分替代 Bi, 用 Ba 或稀土元素部分替代 Sr, 用稀土元素 Y 替代 Ca, 用过渡金属 Fe、Co、Ni 替代 Cu)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{R}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{R}=\text{稀土元素}, x = 0\sim 0.3$ )、 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2\text{A}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $\text{A}=\text{稀土元素}, \text{Ca}, n=1, 2$ )、 $\text{RBa}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{3-y}\text{M}'_y\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{R}=\text{稀土元素}, \text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{M}'=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zn}, x, y = 0\sim 0.5$ )或  $\text{RBa}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{4-y}\text{M}'_y\text{O}_{8+\delta}$  ( $\text{R}=\text{稀土元素}, \text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{M}'=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zn}, x, y = 0\sim 0.5$ )时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 10 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim 0.9$ )、 $\text{BaBi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim 0.9, y=0.1\sim 0.9$ )、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim 0.9, y=0.1\sim 0.9$ )、 $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, x=0.1\sim 0.9, y=0.1\sim 0.9$ )、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  或  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Zr}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{B}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) 时, 通入的  $\text{CH}_4$  量为  $1 \sim 40 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

当采用  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Sn}, x=0.1\sim 0.6$ )、 $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$ 、 $\text{LaGa}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{B}=\text{Mg}, \text{Fe}, x=0.1\sim 0.8, y=0\sim 0.5$ )、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{B}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, x=0\sim 0.8, y=0.2\sim 1$ )或  $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Fe}, \text{W}, \text{Ga}, \text{B}=\text{Ni}, \text{Mg}$ ) 时, 每平方厘米膜组件通入的  $\text{CH}_4$  量为  $0.3 \sim 35 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

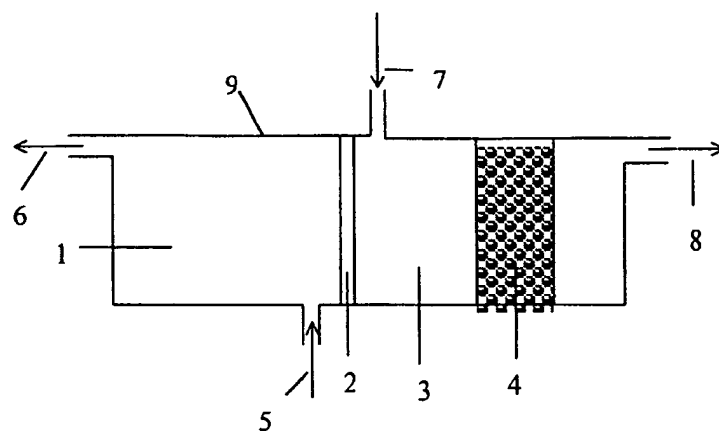


图 1

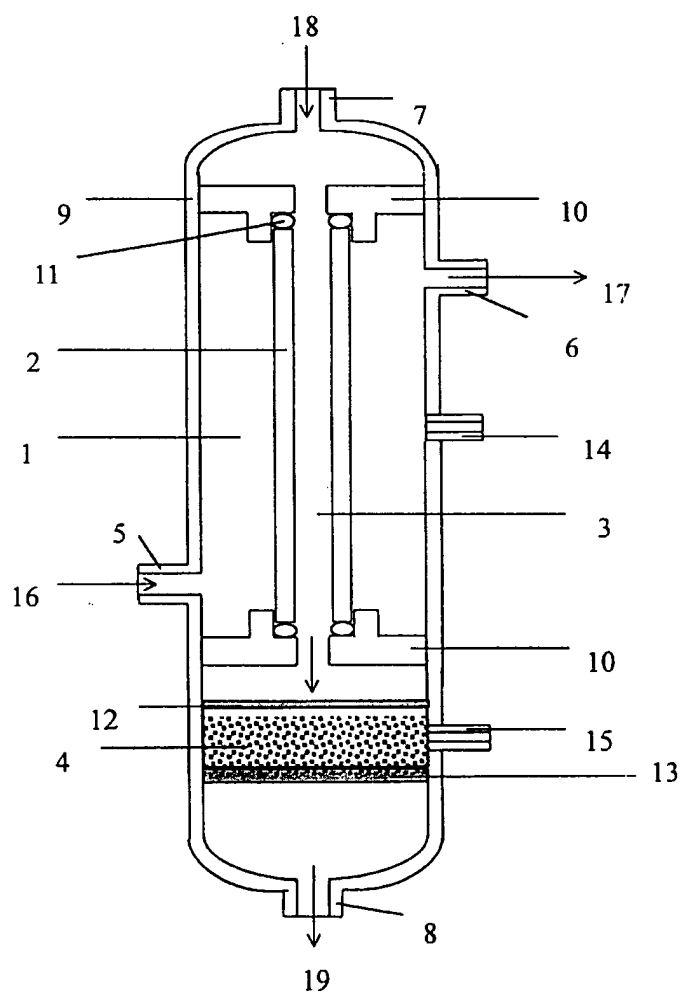


图 2

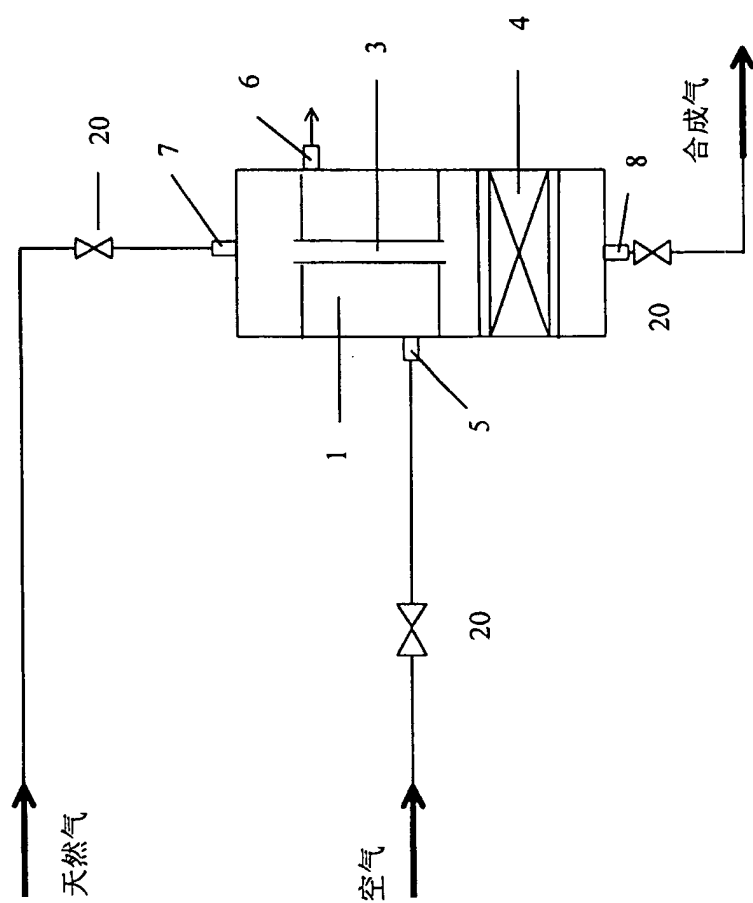


图 3

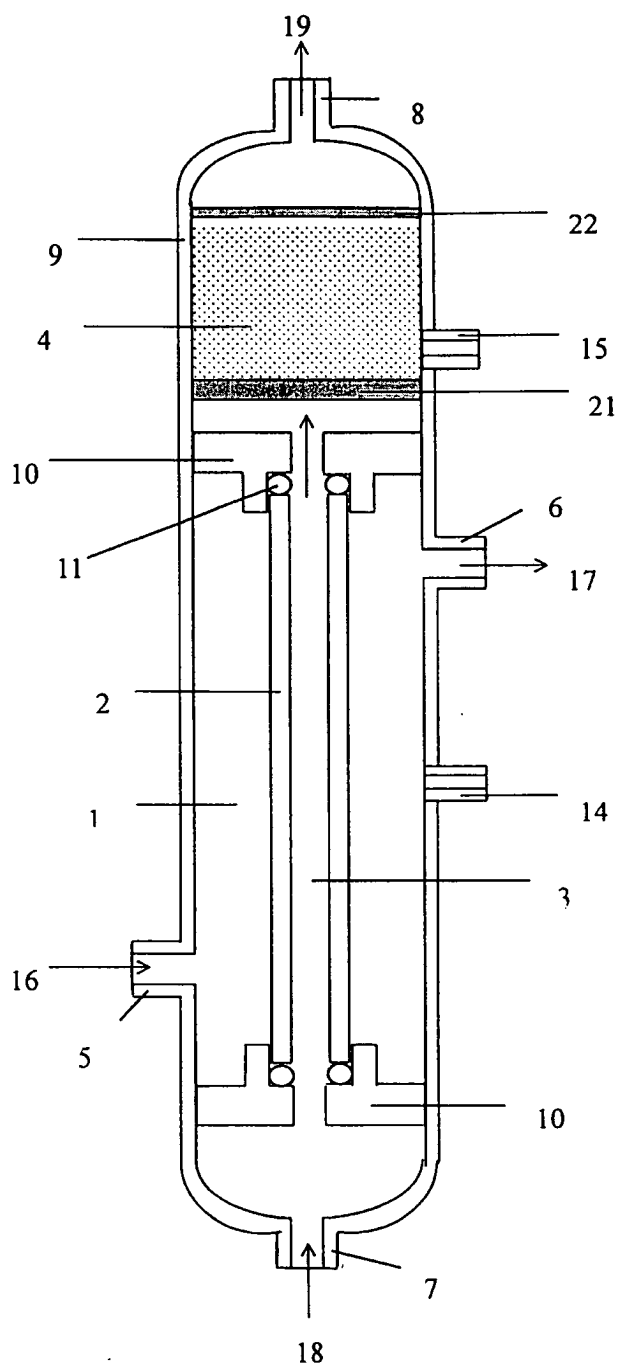


图 4



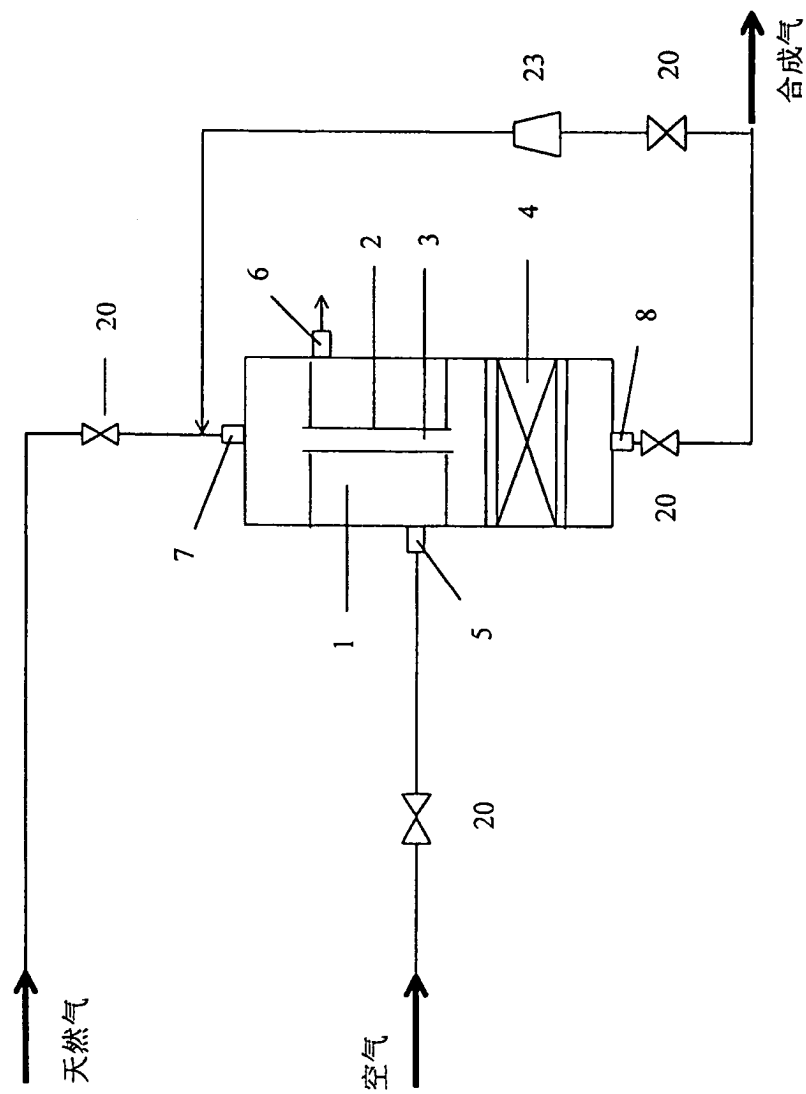


图 5

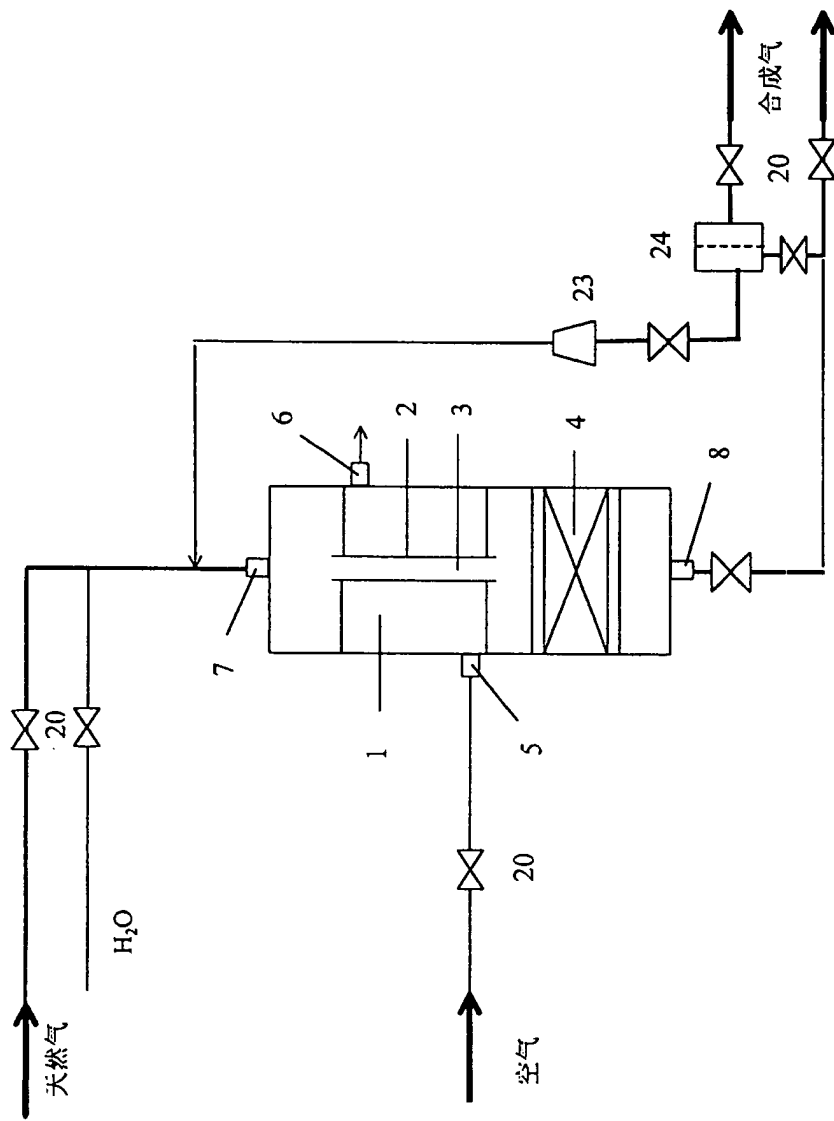


图 6